

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-26386

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 26/00	C			
B 2 3 B 27/14	A	9326-3C		
B 2 3 P 15/28	A	7528-3C		
C 2 2 C 29/16	H			
C 2 3 C 14/06	A	0827-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-272745	(71)出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(22)出願日	平成5年(1993)10月29日	(72)発明者	泊里 治夫 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平5-26987	(72)発明者	杉崎 康昭 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(32)優先日	平5(1993)2月16日	(72)発明者	佐藤 俊樹 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 植木 久一
(31)優先権主張番号	特願平5-111910		
(32)優先日	平5(1993)5月13日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐酸化性および耐摩耗性に優れた硬質皮膜

(57)【要約】

【目的】 基本的にはT i N皮膜や(T i, A l) N皮膜の優れた特徴を生かしつつ、耐酸化性および耐摩耗性を更に改善した硬質皮膜を提供する。

【構成】 T i N皮膜または(T i, A l) N皮膜に、T a, N i および白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素を5～60原子%の割合で含有させたものである。あるいは、T a, N i および白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素の全部又は一部に替えて、ハロゲン元素を0.05～30原子%となる様に含有させたものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiN皮膜又は(Ti, Al)N皮膜に、Ta, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素を5～60原子%の割合となる様に含有させたものであることを特徴とする耐酸化性および耐摩耗性に優れた硬質皮膜。

【請求項2】 前記Ta, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素の全部又は一部に替えて、ハロゲン元素を0.05～30原子%の割合となる様に含有させたものであることを特徴とする請求項1に記載の硬質皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フライス加工、切削加工、穿孔加工等の加工に使用される切削工具の表面コーティング材として有用な硬質皮膜に関し、特に耐酸化性および耐摩耗性を改善した硬質皮膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高速度工具鋼や超硬合金工具鋼等の耐摩耗性部材を製作する場合は、耐摩耗性等の性能をより優れたものとする目的で、工具基材の表面にTi等の窒化物や炭化物よりなる耐摩耗性皮膜を形成することが行なわれている。

【0003】ところで切削工具等の摩耗には、切り屑生成時の熱的脆化によって昇温する工具すくい面に生じるクレータ摩耗と、被削材との機械的な擦り摩耗によって工具逃げ面に生じるフランク摩耗がある。そしてクレータ摩耗を低減する上で必要な特性は、耐熱性および耐酸化性であり、フランク摩耗を低減する上で必要な特性は高硬度であるということが出来る。従って、表面被覆切削工具を更に高性能化するためには、上記の様な諸特性を全て満足する耐摩耗性皮膜を工具基材表面に形成してやる必要がある。

【0004】上記耐摩耗性皮膜としては、イオンプレーティング法によるTiNやTiCが汎用されている。なかでもTiNは、ピッカース硬度(Hv)が2000kg/mm²以下であり、TiCに比べると低硬度であるため、フランク摩耗に対して耐久性が低いという欠点があるにも拘らず、TiCに比べると高温耐酸化性(耐熱性)に優れており、切削時の加工熱や摩擦熱によって昇温する工具すくい面をクレータ摩耗から保護する機能を発揮する。TiN皮膜は基材に対する密着性に優れており、且つ基材の種類如何に関わらず被覆膜を形成し易いという長所を有するため、これらの点が評価されて、TiN皮膜を基材表面に被覆した切削工具が多く使用されている。

【0005】近年、切削速度の一層の高速化が要望されており、切削条件がより過酷化する傾向にある為、上記した様な従来のTiN皮膜程度ではこの要請に応えきれ

2

なくなっている。例えば、TiN皮膜は600℃までは耐酸化性に優れているが、600℃を超えると分解し始めてTi酸化物となり、更に高温でTiO₂となる。そこで耐熱性や硬度が更に優れた皮膜として、TiNにTiやN以外の第3の元素を添加することが試みられており、化学的蒸着法(CVD法)や物理的蒸着法(PVD法)によりTiとAlの複合窒化物固溶体の皮膜が提案されている(特公平4-53642号)。

【0006】TiとAlの複合窒化物固溶体である(Ti, Al)N皮膜は、大気中で昇温してやると、800℃程度までは表面にAl酸化皮膜(Al₂O₃)を形成し、このAl₂O₃皮膜が酸化抑制の働きをする。この様に(Ti, Al)N皮膜は高温での耐酸化性に優れているとはいうものの、硬度に関してはHvが2500kg/mm²に届かない。さらに(Ti, Al)N皮膜は、TiN皮膜に比べて内部応力が2倍以上も高く、耐摩耗性を改善する目的で厚膜化するにつれて皮膜の内部応力が増大し、クラックが発生したり膜密着性が低下して皮膜剥離の原因になる。従って、(Ti, Al)N皮膜はTiN皮膜を形成する場合よりもできるだけ薄い膜厚を形成するという事で実用化されており、その為(Ti, Al)N皮膜の有する優れた特性が十分に発揮されているとは言えず、より一層優れた特性を発揮する様な皮膜の開発が望まれている。また上記TiN皮膜についても、基材に対する優れた密着性を維持しつつ、且つ耐酸化性や耐摩耗性を改善した皮膜の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした事情に着目してなされたものであって、その目的は、基本的にはTiN皮膜や(Ti, Al)N皮膜の優れた特徴を生かしつつ、耐酸化性および耐摩耗性をさらに改善した硬質皮膜を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成した本発明とは、TiN皮膜又は(Ti, Al)N皮膜に、Ta, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素を5～60原子%の割合となる様に含有させたものである点に要旨を有する硬質皮膜である。又は、上記硬質皮膜においてTa, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素の全部又は一部に替えて、ハロゲン元素を0.05～30原子%の割合となる様に含有させたものである点に要旨を有する硬質皮膜である。

【0009】

【作用】本発明者らは、TiN皮膜や(Ti, Al)N皮膜の特性を更に向上するという観点から、特に特性向上に有効な第3、第4の添加元素を検索し、検討を重ねた。その結果、TiN皮膜や(Ti, Al)N皮膜に、Ta, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1

種以上の元素、又はこれら元素の全部又は一部に替えてハロゲン元素を所定量含有させてやれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。即ち、TiN皮膜にあつては、上記元素を所定量含有させてやれば、TiN皮膜は勿論のこと従来の(Ti, Al)N皮膜よりも酸化開始温度を高くすることができ、且つ硬度も上昇させることができる。更に、密着性が良いというTiN皮膜本来の特性も損なうことがないので、剥離の問題も生じない。一方、一般的に耐酸化性が良いと言われている(Ti, Al)N皮膜においても、Ta, Ni, Pd, Pt, ハロゲン元素等を所定量含有させてやることによって、従来の(Ti, Al)N皮膜よりも酸化開始温度を高くすることができ、且つ硬度も更に上昇させることができたのである。尚Ta, Niおよび白金族元素、これら元素の全部又は一部に替えて用いられるハロゲン元素は、夫々単独で添加しても良いが、これらの1種以上を適宜選択して複合添加してもよいことは勿論である。また本発明における白金族元素とは、Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ptの全てを含む趣旨であり、ハロゲン元素とは、F, Cl, Br, I, Atの全てを含む趣旨である。

【0010】上記の様な効果を発揮させる為には、皮膜中に含有されるTa, Niおよび白金族元素の量は、単独又は合計で5~60原子%となる様にする必要がある。即ち、Ta, Niおよび白金族元素の含有量が5原子%未満若しくは60原子%を超えると、これらの元素を含有させない場合よりも却って酸化開始温度が低下し、且つ硬度も低下する。あるいは、上記Ta, Niおよび白金族元素の全部又は一部に替えて添加されるハロゲン元素の量は、単独又は合計で0.05~30原子%となる様にする必要がある。即ち、ハロゲン元素の含有量が0.05原子%未満若しくは30原子%を超えると、これらの元素を含有させない場合よりも却って酸化開始温度が低下し、且つ硬度も低下し、特に30原子%を超えた場合には皮膜が脆化する。

【0011】ところでハロゲン元素による置換は、Ta, Niおよび白金族元素の全部を置換してハロゲン元素のみを添加するというケースが最も代表的な実施態様となり、この場合のハロゲン元素の含有量は上記の通りとなる。これに対し、上記Ta, Niおよび白金族元素の一部をハロゲン元素に置換した皮膜、すなわち、TiN皮膜又は(Ti, Al)N皮膜に、Ta, Niおよび白金族元素よりなる群から選ばれる1種以上の元素と、ハロゲン元素を併用する場合も本発明の範囲内に包含される。この場合においても上記効果を発揮させる為には、Ta, Niおよび/又は白金族元素の量を、単独又は合計で5~60原子%、またハロゲン元素の量を、単独又は合計で0.05~30原子%となる様にすることが好ましい。より好ましくは、例えばTaの一部をハロゲン元素で置換する場合には、Taの量は10~50原

子%であり、ハロゲン元素の量は単独又は合計で0.05~20原子%であり；Niの一部をハロゲン元素で置換する場合には、Niの量は10~50原子%であり、ハロゲン元素の量は単独又は合計で0.05~20原子%であり；Ptの一部をハロゲン元素で置換する場合には、Ptの量は10~50原子%であり、ハロゲン元素の量は単独又は合計で0.05~20原子%である。

【0012】本発明の硬質皮膜が従来の皮膜に比べて優れた耐酸化性および耐摩耗性を発揮することができる理由は、高温酸化時にTiの酸化を抑制したり、Al酸化皮膜等の保護皮膜が著しく緻密化するためであると考えられる。この緻密化する機構については未解明であるが、例えばTiN皮膜の場合は添加元素が酸素の内部拡散を抑え、Tiの酸化を抑制する；ハロゲン元素がTi酸化物と反応し、ガス化することによって皮膜表面上に保護皮膜のみが残る；Ta, Ni, 白金族元素およびハロゲン元素が何らかの作用でTiの拡散を抑えること等が考えられる。

【0013】本発明の硬質皮膜の製造方法としては、例えばカソードを蒸発源とするアーク放電によって金属成分又はハロゲン元素をイオン化する方法、即ちイオンプレーティング法やスパッタリング法等に代表されるPVD法によって行なうことができる。これらの方法のうち例えばイオンプレーティング法で行なう場合は、前記の様にイオン化した金属成分又はハロゲン元素をN₂雰囲気中で反応させて窒化物を被覆するものである。このときカソードとしては、Ti, Al, Ta, Ni, 白金族元素およびハロゲン元素等を個別に使用することができるが、目的組成そのものからなるターゲット(Ti・Niターゲット若しくはTiAl・Niターゲット等)とすれば、皮膜組成のコントロールが容易である。

【0014】また本発明の皮膜を上記基材表面に形成するときの膜厚については、特に限定されるものではないが、1~10μmが好ましい。即ち、1μm未満では皮膜による耐摩耗性付与効果が発揮されず、一方膜厚があまり大きくなって10μmを超えると硬質皮膜の全体の厚みが大きくなり過ぎ、却って強度を低下させる。

【0015】以下実施例について説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、前・後記の趣旨に徴して適宜設計変更することは本発明の技術的範囲に含まれる。

【0016】

【実施例】

実施例1

Ta, Ni, 白金族元素等を含有したTiのターゲットをカソード電極とするカソードアーク方式イオンプレーティング装置の基板ホルダーに超硬チップを取付けた。皮膜に当たっては、400℃に加熱保持したまま、蒸発源よりTiとTa, Ni, 白金族元素等を蒸発させると共に、装置内に高純度N₂ガスを導入して7×10⁻⁸Tor

5

6

rrの雰囲気とし、且つ基材に-70Vの電圧を印加し、アーク放電を開始して基材表面にTa, Ni, 白金族元素等を含有させたTiN皮膜を形成した。

【0017】上記方法により表1に示す組成の皮膜（No. 1～28）を製作した。また従来例として同一の基材上に、Tiカソードを用いて蒸発源よりTiのみを蒸発し、N₂導入圧 7×10^{-3} Torrの条件でTiN皮膜も製作した（No. 29）。

*

*【0018】これらの試料を、大越式摩耗試験機に供し、FC25鋼材を摩耗相手材として皮膜の比摩耗量を測定したところ、表1に併記する結果が得られた。尚摩耗試験は、荷重2.2kgf、摩擦速度3.5m/秒の条件下で行なった。

【0019】

【表1】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	比摩耗量(mm ² /kg)	備考
1	Ta	2	265	比較例
2	Ta	5	145	実施例
3	Ta	25	60	
4	Ta	40	55	
5	Ta	60	120	
6	Ta	80	300	比較例
7	Ni	2	270	比較例
8	Ni	5	160	実施例
9	Ni	25	90	
10	Ni	40	100	
11	Ni	60	155	
12	Ni	80	305	比較例
13	Pd	2	260	比較例
14	Pd	5	155	実施例
15	Pd	25	85	
16	Pd	40	90	
17	Pd	60	175	
18	Pd	80	320	比較例
19	Pt	2	260	比較例
20	Pt	5	180	実施例
21	Pt	25	100	
22	Pt	40	115	
23	Pt	60	200	
24	Pt	80	315	比較例
25	Ru	25	120	実施例
26	Rh	25	115	
27	Os	25	140	
28	Ir	25	150	
29	—	0 (TiN)	250	従来例

【0020】表1から明らかな様に、Ta, Ni, 白金 50 族元素等を5～60原子%含有させた実施例のTiN皮

7

8

膜 (No. 2~5, 8~11, 14~17, 20~23, 25~28) は、従来のTiN皮膜や比較例の皮膜より耐摩耗性に優れていることが分かる。尚実施例の皮膜は、後記実施例2で示す結果と比較して明らかな様に、従来の (Ti, Al) N皮膜よりも優れた耐摩耗性を示している。

【0021】実施例2

Tiのターゲットをカソード電極とするカソードアーク方式イオンブレーティング装置の基板ホルダーに超硬チップを取付けた。皮膜に当たっては、400℃に加熱保持したまま、蒸発源よりTiを蒸発させると共に、N₂ /

Cl₂, N₂ / F₂, N₂ / Br₂, N₂ / I₂, N₂ / Atの各混合ガスを導入して7×10⁻³Torrの雰囲気とし、且つ基材に-70Vの電圧を印加し、アーク放電を開始して基材表面にハロゲン元素を含有させたTiN皮膜を形成した。上記方法により表2に示す組成の皮膜 (No. 30~54) を製作した。これらの試料を実施例1と同じ条件で摩耗試験を行ったところ、表2に併記する結果が得られた。

【0022】

【表2】

No.	添加元素の種類	含有量 (原子%)	比摩耗量 (mm ² /kg)	備考
30	Cl	0.01	255	比較例
31	Cl	0.05	150	実施例
32	Cl	15	75	
33	Cl	30	115	
34	Cl	35	280	比較例
35	F	0.01	255	比較例
36	F	0.05	165	実施例
37	F	15	85	
38	F	30	140	
39	F	35	320	比較例
40	Br	0.01	270	比較例
41	Br	0.05	180	実施例
42	Br	15	100	
43	Br	30	160	
44	Br	35	315	比較例
45	I	0.01	295	比較例
46	I	0.05	205	実施例
47	I	15	125	
48	I	30	185	
49	I	35	345	比較例
50	At	0.01	305	比較例
51	At	0.05	235	実施例
52	At	15	175	
53	At	30	220	
54	At	35	360	比較例
29	—	0 (TiN)	250	従来例

【0023】表2から明らかな様に、ハロゲン元素等を0.05～30原子%含有させた実施例のTiN皮膜は、従来のTiN皮膜や比較例の皮膜より耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0024】実施例3

Ta, Ni, 白金族元素等を含有したTiAlのターゲットをカソード電極として、蒸発源からTi, Alと、Ta, Ni, 白金族元素等を蒸発させること以外は実施例1と同様にして、表3に示す組成の皮膜(No. 56～

83)を製作した。このとき従来例として、同一の基材上にTiAlカソードを用いて蒸発源よりTiとAlのみを蒸発し、N₂導入圧 7×10^{-3} Torrの条件で(Ti, Al)N皮膜も製作した(No. 84)。得られた試料について、実施例1と同じ条件で摩耗試験を行なったところ、表3に併記する結果が得られた。

【0025】

【表3】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	比摩耗量(mm ² /kg)	備考
56	Ta	2	240	比較例
57	Ta	5	110	実施例
58	Ta	25	45	
59	Ta	40	30	
60	Ta	60	100	
61	Ta	80	270	比較例
62	Ni	2	250	比較例
63	Ni	5	145	実施例
64	Ni	25	70	
65	Ni	40	95	
66	Ni	60	145	
67	Ni	80	280	比較例
68	Pd	2	270	比較例
69	Pd	5	130	実施例
70	Pd	25	60	
71	Pd	40	75	
72	Pd	60	150	
73	Pd	80	300	比較例
74	Pt	2	250	比較例
75	Pt	5	175	実施例
76	Pt	25	80	
77	Pt	40	100	
78	Pt	60	180	
79	Pt	80	295	比較例
80	Ru	25	105	実施例
81	Rh	25	80	
82	Os	25	110	
83	Ir	25	120	
84	—	0 (Ti, Al)N	200	従来例

【0026】表3から明らかな様に、Ta, Ni, 白金族元素等を5～60原子%含有させた実施例の(Ti, Al)N皮膜は、従来の(Ti, Al)N皮膜と比較例の皮膜より耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0027】実施例4

TiAlのターゲットをカソード電極として、蒸発源からTiとAlを蒸発させること以外は実施例2と同様に*

*して、表4に示す組成の皮膜(No.85～109)を製作した。得られた試料について、実施例1と同じ条件で摩耗試験を行なったところ、表4に併記する結果が得られた。

【0028】

【表4】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	比摩耗量(mm ² /kg)	備考
85	Cl	0.01	230	比較例
86	Cl	0.05	145	実施例
87	Cl	15	55	
88	Cl	30	105	
89	Cl	35	250	比較例
90	F	0.01	250	比較例
91	F	0.05	155	実施例
92	F	15	70	
93	F	30	125	
94	F	35	265	比較例
95	Br	0.01	255	比較例
96	Br	0.05	160	実施例
97	Br	15	80	
98	Br	30	135	
99	Br	35	260	比較例
100	I	0.01	270	比較例
101	I	0.05	180	実施例
102	I	15	100	
103	I	30	155	
104	I	35	280	比較例
105	At	0.01	285	比較例
106	At	0.05	185	実施例
107	At	15	140	
108	At	30	165	
109	At	35	300	比較例
84	—	0 (Ti, Al)N	200	従来例

【0029】表4から明らかな様に、ハロゲン元素を0.05～30原子%含有させた実施例の(Ti, Al)N皮膜は、従来の(Ti, Al)N皮膜と比較例の皮膜より耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0030】実施例5

皮膜の耐酸化性を調べるため、白金からなる基材をイオンプレーティング装置の基板ホルダーに取付け、400℃に加熱保持したまま、蒸発源よりTiとTa, Ni,

白金族元素等を蒸発させると共に N_2 ガスを導入して 7×10^{-3} Torr の雰囲気とし、且つ基材に $-70V$ の電圧を印加してTa, Ni, 白金族元素を含有させたTiN皮膜を形成した。上記方法により表5に示す組成の皮膜(No. 111~138)を製作した。また従来例として、同一の基材上に、蒸発源よりTiのみを蒸発し、 N_2 導入圧 7×10^{-3} Torr の条件でTiN皮膜も製作した(No. 139)。

【0031】これらの試料を、下記の酸化条件の酸化試*

* 験に供したところ、表5に併記する結果が得られた。

<酸化条件>

昇温範囲：室温~1300℃

昇温速度：5℃/min

雰囲気：乾燥空気

流量：50cc/min

【0032】

【表5】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	酸化開始温度(℃)	備考
111	Ta	2	550	比較例
112	Ta	5	820	実施例
113	Ta	25	1050	
114	Ta	40	990	
115	Ta	60	920	
116	Ta	80	600	比較例
117	Ni	2	580	比較例
118	Ni	5	750	実施例
119	Ni	25	930	
120	Ni	40	970	
121	Ni	60	900	
122	Ni	80	520	比較例
123	Pd	2	540	比較例
124	Pd	5	850	実施例
125	Pd	25	960	
126	Pd	40	1000	
127	Pd	60	870	
128	Pd	80	490	比較例
129	Pt	2	560	比較例
130	Pt	5	670	実施例
131	Pt	25	850	
132	Pt	40	700	
133	Pt	60	650	
134	Pt	80	500	比較例
135	Ru	25	820	実施例
136	Rh	25	840	
137	Os	25	760	
138	Ir	25	740	
139	—	0 (TiN)	600	従来例

【0033】表5から明らかな様に、従来のTiN皮膜 酸化が始まるのに対して、実施例の皮膜(No. 112~115, 118~121, 124~127, 130~1

33, 135~138)の様にTa, Ni, 白金族元素等を5~60原子%含有させることによって酸化開始温度を高め、耐酸化性を向上させることができる。尚実施例の皮膜は、後記実施例7で示す結果と比較して明らかな様に、従来の(Ti, Al)N皮膜よりも優れた耐酸化性を示すものである。

【0034】実施例6

蒸発源からTiを蒸発させると共に、N₂/Cl₂, N*

*₂/F₂, N₂/Br₂, N₂/I₂, N₂/Atの各混合ガスを導入したこと以外は実施例5と同様にして、表6に示す組成の皮膜(No. 140~164)を製作した。得られた試料について、実施例5と同じ酸化条件で酸化試験を行なったところ、表6に併記する結果が得られた。

【0035】

【表6】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	酸化開始温度(℃)	備考
140	Cl	0.01	580	比較例
141	Cl	0.05	840	実施例
142	Cl	15	1020	
143	Cl	30	960	
144	Cl	35	570	比較例
145	F	0.01	570	比較例
146	F	0.05	800	実施例
147	F	15	980	
148	F	30	920	
149	F	35	560	比較例
150	Br	0.01	570	比較例
151	Br	0.05	770	実施例
152	Br	15	910	
153	Br	30	860	
154	Br	35	550	比較例
155	I	0.01	530	比較例
156	I	0.05	720	実施例
157	I	15	850	
158	I	30	790	
159	I	35	510	比較例
160	At	0.01	490	比較例
161	At	0.05	680	実施例
162	At	15	810	
163	At	30	630	
164	At	35	460	比較例
139	—	0 (TiN)	600	従来例

【0036】表6から明らかな様に、従来のTiN皮膜では約600℃で、比較例の皮膜では約460℃で酸化が始まるのに対して、実施例の様にハロゲン元素等を0.05~30原子%含有させることによって酸化開始

温度を高め、耐酸化性を向上させることができる。

【0037】実施例7

蒸発源からTi, Alと、Ta, Ni, 白金族元素等を蒸発させること以外は実施例5と同様にして、表7に示

す組成の皮膜 (No. 166~193) を製作した。このとき従来例として、同一の基材上に、蒸発源よりTiとAlのみを蒸発し、N₂ 導入圧 7×10^{-3} Torr の条件で (Ti, Al) N 皮膜も製作した (No. 194)。得られた試料について、実施例5と同じ酸化条件で酸化*

*試験を行なったところ、表7に併記する結果が得られた。

【0038】

【表7】

No.	添加元素の種類	含有量 (原子%)	酸化開始温度 (°C)	備考
166	Ta	2	690	比較例
167	Ta	5	940	実施例
168	Ta	25	1050	
169	Ta	40	1030	
170	Ta	60	880	
171	Ta	80	500	比較例
172	Ni	2	720	比較例
173	Ni	5	840	実施例
174	Ni	25	970	
175	Ni	40	990	
176	Ni	60	930	
177	Ni	80	650	比較例
178	Pd	2	700	比較例
179	Pd	5	930	実施例
180	Pd	25	1020	
181	Pd	40	980	
182	Pd	60	900	
183	Pd	80	550	比較例
184	Pt	2	610	比較例
185	Pt	5	800	実施例
186	Pt	25	890	
187	Pt	40	840	
188	Pt	60	820	
189	Pt	80	580	比較例
190	Ru	25	850	実施例
191	Rh	25	870	
192	Os	25	840	
193	Ir	25	830	
194	-	0 (Ti, Al) N	800	従来例

【0039】表7から明らかな様に、従来の (Ti, Al) N 皮膜では約800℃で、また比較例の皮膜では約500℃で酸化が始まるのに対して、実施例の様にTa, Ni, 白金族元素等を5~60原子%含有させるこ

とによって酸化開始温度を高め、耐酸化性を向上させることができる。

【0040】実施例8

50 蒸発源からTiとAlを蒸発させること以外は実施例6

と同様にして、表8に示す組成の皮膜（No. 195～219）を製作した。得られた試料について、実施例5と

同じ酸化条件で酸化試験を行なったところ、表8に併記*

*する結果が得られた。

【0041】

【表8】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	酸化開始温度(°C)	備考
195	C1	0.01	780	比較例
196	C1	0.05	950	実施例
197	C1	15	1080	
198	C1	30	880	
199	C1	35	750	比較例
200	F	0.01	770	比較例
201	F	0.05	940	実施例
202	F	15	1030	
203	F	30	860	
204	F	35	740	比較例
205	Br	0.01	770	比較例
206	Br	0.05	940	実施例
207	Br	15	1020	
208	Br	30	850	
209	Br	35	740	比較例
210	I	0.01	720	比較例
211	I	0.05	910	実施例
212	I	15	990	
213	I	30	820	
214	I	35	680	比較例
215	At	0.01	690	比較例
216	At	0.05	860	実施例
217	At	15	900	
218	At	30	810	
219	At	35	630	比較例
194	—	0 (Ti, Al)N	800	従来例

【0042】表8から明らかな様に、従来の（Ti, Al）N皮膜では約800℃で、また比較例の皮膜では約630℃で酸化が始まるのに対して、実施例の様にハロゲン元素を0.05～30原子%含有させることによ

て酸化開始温度を高め、耐酸化性を向上させることができる。

【0043】実施例9

50 超硬合金製チップを、Tiターゲットをカソード電極と

21

するカソードアーク方式イオンプレーティング装置の基板ホルダーに取付け、400℃に加熱保持したまま、蒸発源よりTiとTa, Ni, 白金族元素等を蒸発させると共にN₂ ガスを導入して 7×10^{-3} Torrの雰囲気とし、且つ基材に-70Vの電圧を印加してTa, Ni, 白金族元素等を含有させたTiN皮膜を形成した。

【0044】上記方法により表9に示す組成の皮膜（No. 221～248）を製作した。また従来例として、同一の基材上に、蒸発源よりTiのみを蒸発し、N₂ 導入圧 7×10^{-3} Torrの条件でTiN膜も製作した（N 10

22

o. 249）。これらの試料を、下記条件の切削試験に供したところ、表9に併記する結果が得られた。

＜切削条件＞

被削材 : S50C

切削速度 : 170m/min

送り速度 : 0.25mm/rev

切り込み : 0.1mm

切削時間 : 15分

【0045】

【表9】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	逃げ面摩耗量(mm)	すくい面摩耗深さ(μm)	備考
221	Ta	2	0.24	23	比較例
222	Ta	5	0.13	12	実施例
223	Ta	25	0.04	9	
224	Ta	40	0.05	7	
225	Ta	60	0.15	13	
226	Ta	80	0.26	25	比較例
227	Ni	2	0.25	22	比較例
228	Ni	5	0.14	15	実施例
229	Ni	25	0.07	11	
230	Ni	40	0.09	10	
231	Ni	60	0.18	17	
232	Ni	80	0.27	24	比較例
233	Pd	2	0.26	24	比較例
234	Pd	5	0.15	12	実施例
235	Pd	25	0.10	9	
236	Pd	40	0.08	7	
237	Pd	60	0.17	13	
238	Pd	80	0.29	25	比較例
239	Pt	2	0.23	22	比較例
240	Pt	5	0.14	14	実施例
241	Pt	25	0.09	12	
242	Pt	40	0.10	9	
243	Pt	60	0.17	15	
244	Pt	80	0.27	23	比較例
245	Ru	25	0.13	13	実施例
246	Rh	25	0.12	12	
247	Os	25	0.16	14	
248	Ir	25	0.16	14	
249	-	0 (TiN)	0.20	20	従来例

【0046】表9から明らかな様に、TiN皮膜にTa, Ni, 白金族元素等を5~60原子%含有させた実施例の皮膜(No. 222~225, 228~231, 234~237, 240~243, 245~248)では、逃げ面摩耗量、すくい面摩耗深さ共に従来のTiN皮膜に比べて改善され、また比較例の皮膜に比べても優れていることが分かる。尚実施例の皮膜は、後記実施例11で示す結果と比較して明らかな様に、従来の(Ti, Al)N皮膜と同程度若しくはそれ以上の耐摩耗性を

示すものである。

【0047】実施例10

蒸発源からTiを蒸発させると共に、N₂/Cl₂, N₂/F₂, N₂/Br₂, N₂/I₂, N₂/Atの各混合ガスを導入したこと以外は実施例9と同様にして、表10に示す組成の皮膜(No. 250~274)を製作した。得られた試料について、実施例9と同じ条件で切削試験を行なったところ、表10に併記する結果が得られた。

【0048】

* * 【表10】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	逃げ面摩耗量(mm)	すくい面摩耗深さ(μm)	備考
250	C1	0.01	0.23	23	比較例
251	C1	0.05	0.12	12	実施例
252	C1	15	0.06	8	
253	C1	30	0.09	14	
254	C1	35	0.26	26	比較例
255	F	0.01	0.23	24	比較例
256	F	0.05	0.13	13	実施例
257	F	15	0.07	8	
258	F	30	0.10	15	
259	F	35	0.27	26	比較例
260	Br	0.01	0.25	24	比較例
261	Br	0.05	0.15	15	実施例
262	Br	15	0.09	10	
263	Br	30	0.13	17	
264	Br	35	0.29	25	比較例
265	I	0.01	0.27	23	比較例
266	I	0.05	0.17	16	実施例
267	I	15	0.12	13	
268	I	30	0.16	18	
269	I	35	0.32	26	比較例
270	At	0.01	0.30	25	比較例
271	At	0.05	0.18	18	実施例
272	At	15	0.16	15	
273	At	30	0.19	18	
274	At	35	0.33	28	比較例
249	—	0 (TiN)	0.20	20	従来例

【0049】表10から明らかな様に、従来のTiN皮膜にハロゲン元素等を0.05～30原子%添加させた実施例の皮膜では、逃げ面摩耗量、すくい面摩耗深さ共にTiN皮膜に比べて改善され、また比較例の皮膜に比べて優れていることが分かる。

【0050】実施例11

蒸発源からTi, Alと、Ta, Ni, 白金族元素等を蒸発させること以外は実施例9と同様にして、表11に

示す組成の皮膜(No. 276～303)を製作した。このとき従来例として、同一の基材上に蒸発源よりTiとAlのみを蒸発し、 N_2 導入圧 $7 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ の条件で(Ti, Al)N皮膜も製作した(No. 304)。得られた試料について、実施例9と同じ条件で切削試験を行なったところ、表11に併記する結果が得られた。

【0051】

【表11】

No.	添加元素の種類	含有量(原子%)	逃げ面摩耗量(mm)	すくい面摩耗深さ(μm)	備考
276	Ta	2	0.22	21	比較例
277	Ta	5	0.09	9	実施例
278	Ta	25	0.03	6	
279	Ta	40	0.04	4	
280	Ta	60	0.10	11	
281	Ta	80	0.25	23	比較例
282	Ni	2	0.21	20	比較例
283	Ni	5	0.12	13	実施例
284	Ni	25	0.05	11	
285	Ni	40	0.07	8	
286	Ni	60	0.13	15	
287	Ni	80	0.24	23	比較例
288	Pd	2	0.25	24	比較例
289	Pd	5	0.11	14	実施例
290	Pd	25	0.08	10	
291	Pd	40	0.05	9	
292	Pd	60	0.12	12	
293	Pd	80	0.30	26	比較例
294	Pt	2	0.22	20	比較例
295	Pt	5	0.13	12	実施例
296	Pt	25	0.07	10	
297	Pt	40	0.08	8	
298	Pt	60	0.14	13	
299	Pt	80	0.25	22	比較例
300	Ru	25	0.12	12	実施例
301	Rh	25	0.11	11	
302	Os	25	0.13	13	
303	Ir	25	0.12	13	
304	-	0 (Ti, Al)N	0.15	18	従来例

【0052】表11から明らかな様に、従来の(Ti, Al)N皮膜にTa, Ni, 白金族元素等を5~60原子%添加させた実施例の皮膜では、逃げ面摩耗量、すくい面摩耗深さ共に(Ti, Al)N皮膜に比べて改善され、また比較例の皮膜に比べても優れていることが分かる。

【0053】実施例12

蒸発源からTiとAlを蒸発させること以外は実施例10と同様にして、表12に示す組成の皮膜(No.305~329)を製作した。得られた試料について、実施例9と同じ条件で切削試験を行なったところ、表12に併記する結果が得られた。

【0054】

【表12】

No.	添加元素の種類	含有量 (原子%)	逃げ面摩耗量 (mm)	すくい面摩耗 深さ (μm)	備 考
305	C1	0.01	0.17	20	比較例
306	C1	0.05	0.11	11	実施例
307	C1	15	0.03	6	
308	C1	30	0.07	9	
309	C1	35	0.19	25	比較例
310	F	0.01	0.17	20	比較例
311	F	0.05	0.10	13	実施例
312	F	15	0.05	6	
313	F	30	0.09	10	
314	F	35	0.20	24	比較例
315	Br	0.01	0.18	19	比較例
316	Br	0.05	0.11	13	実施例
317	Br	15	0.06	9	
318	Br	30	0.10	14	
319	Br	35	0.25	25	比較例
320	I	0.01	0.18	22	比較例
321	I	0.05	0.13	16	実施例
322	I	15	0.11	10	
323	I	30	0.12	15	
324	I	35	0.29	28	比較例
325	At	0.01	0.21	22	比較例
326	At	0.05	0.14	17	実施例
327	At	15	0.12	13	
328	At	30	0.13	17	
329	At	35	0.33	31	比較例
304	—	0 (Ti, Al) N	0.15	18	従来例

【0055】表12から明らかな様に、従来の(Ti, Al)N皮膜にハロゲン元素等を0.05~30原子%添加させた実施例の皮膜では、逃げ面摩耗量、すくい面摩耗深さ共に従来の(Ti, Al)N皮膜に比べて改善され、また比較例の皮膜に比べて優れていることが分かる。

40 【0056】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、従来のTiN皮膜や(Ti, Al)N皮膜における耐酸化性および耐摩耗性を更に向上させた硬質皮膜が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/34				
(72)発明者 安永 龍哉			(72)発明者 蔡 政憲	
兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号			兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号	
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内			株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内	
			(72)発明者 河田 和久	
			兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号	
			株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内	

HARD COATING FILM HAVING EXCELLENT OXIDATION AND WEAR RESISTANCE

Publication number: JP7026386

Publication date: 1995-01-27

Inventor: TOMARI HARUO; SUGIZAKI YASUAKI; SATO
TOSHIKI; YASUNAGA TATSUYA; SAI MASANORI;
KAWADA KAZUHISA

Applicant: KOBE STEEL LTD

Classification:

- international: **B23B27/14; B23P15/28; C22C29/16; C23C14/06;
C23C16/34; C23C26/00; B23B27/14; B23P15/28;
C22C29/00; C23C14/06; C23C16/34; C23C26/00;**
(IPC1-7): C23C26/00; B23B27/14; B23P15/28;
C22C29/16; C23C14/06; C23C16/34

- European:

Application number: JP19930272745 19931029

Priority number(s): JP19930272745 19931029; JP19930026987 19930216;
JP19930111910 19930513

Report a data error here

Abstract of **JP7026386**

PURPOSE:To prepare a hard coating film having further improved oxidation and wear resistances while essentially sustaining excellent features of a TiN or (Ti, Al)N coating film. **CONSTITUTION:**This hard coating film having excellent oxidation and wear resistances is obtained by adding at least one element selected from Ta, Ni and platinum group elements to a TiN or (Ti, Al)N film of an amount to provide a ratio of 5 to 60 atomic% or by adding a halogen element to the film of an amount to provide a ratio of 0.05 to 30 atomic% in place of a part or the total of the amount of at least one element selected from Ta, Ni and platinum group elements.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide